

**А. П. Зозуля**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка  
zozulyanastya@yandex.ua

Научный руководитель — проф., д-р хим. наук, зав. каф. «ФММ» В. Д. Александров

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Ga + 3 мол. % Sn и Ga + 8,5 мол. % Sn**

В данной работе установлено, что кристаллизация сплавов Ga + 3 мол. % Sn и эвтектического Ga + 8,5 мол. % Sn носит неравновесно-взрывной характер, а добавка олова уменьшает величину переохлаждения. В работе проведены расчеты по определению степени кристалличности и количества теплоты, выделяющейся при образовании зародышей, в расплаве галлия и эвтектического сплава.

*Ключевые слова:* галлий, олово, доэвтектический сплав, эвтектика, термический анализ, переохлаждение.

**A. P. Zozulia**

## **INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION OF EUTECTIC ALLOYS GA + 3 mol. % SN and GA + 8,5 mol. % SN**

In this work, it has been established that the crystallization of Ga + 3 mol % Sn and eutectic Ga + 8.5 mol % Sn alloys is nonequilibrium-explosive, and the addition of tin reduces the supercooling value. The calculations are carried out to determine the crystallinity degree and the heat amount released during the nuclei formation in a melt of gallium and an eutectic alloy.

*Key words:* gallium, tin, pre-eutectic alloy, eutectic, thermal analysis, supercooling.

Известно, что галлий склонен к достаточно хорошим переохлаждениям в нормальных условиях. В данной работе изучалось влияние небольших добавок олова на характер кристаллизации.

Равновесная диаграмма состояния Ga–Sn является диаграммой эвтектического типа с двусторонней ограниченной растворимостью (рис. 1) [1]. Сплав эвтектического состава приходится на 91,5 мол. % Ga + 8,5 мол. % Sn, имеющего температуру плавления 20,5 °С.

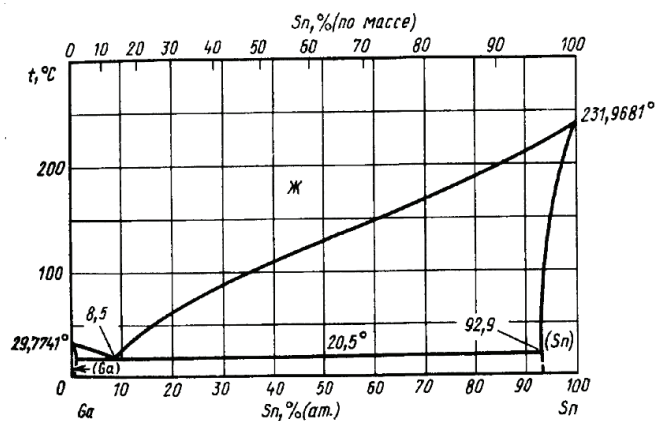


Рис. 349. Ga–Sn

Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния галлий–олово

Учитывая склонность [2] галлия к относительно большим переохлаждениям в нормальных условиях, мы выбрали два сплава, богатых Ga: доэвтектический Ga + 3 мол. % Sn и эвтектический Ga + 8,5 мол. % Sn. Сплавы готовили сплавлением компонентов галлия и олова (марки ОСЧ) соответствующего состава общей массой 0,5 г по стандартной методике [3] при температуре  $290^\circ\text{C}$ . Термоциклирование всех образцов (по 5 шт. каждого состава) проводилось в одинаковых условиях в так называемой «безградиентной» печи сопротивления. Печь с образцом находилась в холодильной камере «ВЕКО» при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой с помощью цифрового термометра UT325 с выходом на ПК. Погрешность измерения температуры составляла  $\sim 0,1^\circ$ . Производилась непрерывная запись термоциклов нагрева и охлаждения в координатах температура  $T$  — время  $\tau$ . Нижняя температурная граница цикла при охлаждении сплавов выдерживалась одинаковой и составила  $-8^\circ\text{C}$ , а верхняя поддерживалась на  $20^\circ$  выше соответствующей температуры ликвидуса.

На рис. 2 представлены термограммы нагрева и охлаждения для доэвтектического (б) и эвтектического (в) сплавов. Для сравнения на этом же рисунке приведена термограмма нагрева-охлаждения чистого галлия (а), полученная нами в тех же условиях. Из этих термограмм следует, что все исследуемые образцы кристаллизуются с соответствующими переохлаждениями. Галлий (а) переохлаждается в среднем на  $\sim 20^\circ$  относительно температуры его плавления ( $T_L = 29,8^\circ\text{C}$ ), сплав (б) — на  $\sim 11^\circ$  относительно температуры ликвидуса ( $T'_L = 27,0^\circ\text{C}$ ), эвтектический сплав (в) — на  $\sim 14,5^\circ$  относительно эвтектической температуры ( $T_E = 20,5^\circ\text{C}$ ).

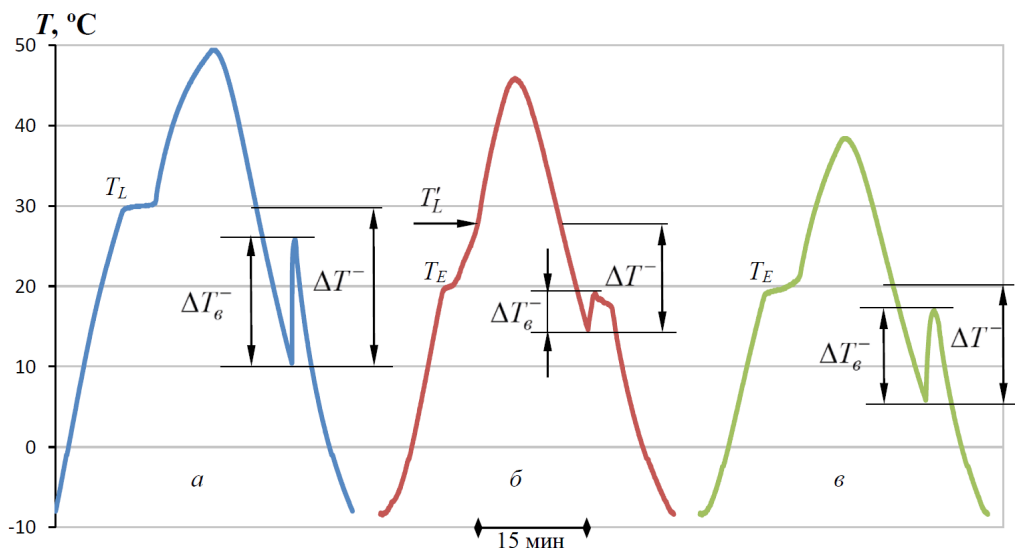


Рис. 2. Термограммы нагревания и охлаждения сплавов:  
 а — 100 % Ga; б — 97 мол. % Ga + 3 мол. % Sn; в — 91,5 мол. % Ga + 8,5 мол. % Sn  
 (эвтектический сплав)

При сравнении термограмм плавления галлия и эвтектики видно, что в обоих случаях кристаллизация носила взрывной характер с быстрым подъемом температуры, а переохлаждение эвтектического сплава меньше чистого галлия в  $\sim 1,4$  раза.

Особый интерес представляет термограмма сплава (б). Видно, что его кристаллизация начинается ниже температур ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_E$ . Возникает вопрос, относительно какой температуры отсчитывать степень переохлаждения? Имеется два варианта: относительно температуры ликвидуса  $T'_L$  либо относительно эвтектической температуры  $T_E$ . Следует отметить, что на участке охлаждения на термограмме (б) не фиксируется эвтектическая температура.

По полученным термограммам для чистого галлия и эвтектического сплава по формулам (1–2) рассчитали степень кристалличности  $\alpha$  и количество выделившейся теплоты  $Q$  при взрывной кристаллизации:

$$\alpha = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta T_B^-}{\Delta H_{LS}}, \quad (1)$$

$$Q = c_p m_x \Delta T_B^-, \quad (2)$$

где  $m$  — масса всего образца,  $m_x$  — масса закристаллизовавшихся зародышей,  $\Delta H_{LS}$  — энтальпия плавления (для галлия  $\Delta H_{LS} = 80,2$  кДж/кг [4];

для эвтектического сплава  $\Delta H_{LS}$  (адд.) = 78,4 кДж/кг),  $\Delta T_b^-$  — видимое переохлаждение (см. рис. 2),  $c_p$  — теплоемкость жидкой фазы (для галлия  $c_p = 409,9$  Дж/кг К [4]; для эвтектического сплава  $c_p$  (адд.) = 396,1 Дж/кг К).

При расчетах получили следующие данные: для галлия —  $\alpha = 0,08$ ,  $Q = 0,26$  Дж; для эвтектического сплава  $\alpha = 0,055$ ,  $Q = 0,12$  Дж.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что линии равновесного ликвидуса и солидуса доэвтектической области для сплавов можно строить только по кривым нагревания. Кристаллизация доэвтектического и эвтектического сплавов в системе Ga—Sn, также как и чистый галлий, кристаллизуется с переохлаждением, а добавка второй компоненты уменьшает величину переохлаждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. М. 2014. № 1. С. 19–24.
- 2 Диаграммы состояния двойных металлических систем : справ. Т. 3, кн. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М. : Машиностроение, 2001. 872 с.
- 3 Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу: пат. 83721 Україна: МПК G01N 25/02, G01N 25/20 / В.Д. Александров [и др.] № а200608831 ; заявл. 07.08.2006 ; опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15. 4 с.
- 4 Свойства элементов : справ. / под ред. М. Е. Дрица. М. : Металлургия, 1985. 672 с.